BEITRÄGE ZUR PHYSIOLOGIE DES KALZIUMOXALATES.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

WILHELM UNGER.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

WÜRZBURG.
VERLAG VON CURT KABITZSCH.
1912.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der K Universität Würzburg.

Referent: Geh. Hofrat Prof. Dr. **Greg. Kraus.**

Beiträge zur Physiologie des Kalziumoxalates.

Von

Wilhelm Unger.

Mit 13 Abbildungen im Text.

Botanischer Teil.

Während man früher geneigt war, das Kalziumoxalat als ein wertloses Ausscheidungsprodukt, ein Exkret der Pflanze zu betrachten, das am Orte seiner Entstehung unverändert liegen bleibt, ist im Laufe der Zeit eine Reihe von Fällen bekannt geworden, wo Kalziumoxalatkristalle nachträglich wieder gelöst wurden. So spricht z. B. *Tschirch* in einer Abhandlung im Bot. Zentralbl. XXXI. 1887 S. 224 von Korrosionen der Kalziumoxalatkristalle in Begonien-Blättern, die vom Sprosse abgetrennt und in Ca-freier Nährlösung zum Austreiben gebracht worden waren. Ebenso bemerkte *Pfeffer* Spuren von Auflösung an den tafelförmigen Kristallen in den Kotylen der keimenden Lupine, eine Beobachtung, die von *Tschirch* bestätigt wurde. Nach *Sorauer* und *de Vries* erscheinen in der Kartoffelknolle bei der Entwickelung Kalziumoxalatkristalle, um bei der Reife wieder zu verschwinden. In seiner Arbeit „über die anatomische Bedeutung und die Entstehung der vegetabilischen Schleime“ (Pringsh. Jahrb. für wiss. Bot. Bd. V. S. 179) sagt *Frank*, dass sich die Raphiden in den Schleimzellen der Orchisknollen beim Austreiben der letzteren samt dem Schleime auflösen. In den Sitzungsberichten des deutschen nat.-med. Vereines für Böhmen „Lotos“ 1906 Nr. 7—8 berichtet *Bruno Massopust,* dass die in den jungen Markzellen von Lamium album, Galeobdolon luteum und Syringa vulgaris reichlich vorhandenen Kalziumoxalatkristalle in den alternden Zellen wieder aufgelöst werden. *N. J. C. Müller* beobachtete Auflösung der Kristalle bei der Entwickelung der Fichtenrinde gelegentlich des Dickenwachstums. *A. F. W.*

Schimper hat in der Botanischen Zeitung 1888 Nr. 5 eine Arbeit „über Kalkoxalatbildung in den Laubblättern“ veröffentlicht, wo er angibt, dass in den Blättern der kalkfrei gezogenen Tradescantia Selloi die Kristalle aufgelöst worden und auf Zusatz einer Kalksalzlösung nach 8—9 Tagen wieder erschienen seien. Nach Angaben desselben Autors soll auch eine Wanderung des Oxalates aus den herbstlichen Blättern in den Stamm stattfinden bei Aesculus Hippocastanum und Sambucus nigra. *Schimper* geht sogar soweit zu behaupten, dass das Kalziumoxalat ebenso leicht wandern könne wie die Assimilate, indessen sind seine Aussagen von *Karl Wehmer* sehr entschieden angefochten worden.

Alle im vorstehenden genannten Arbeiten haben die Frage, ob das Kalziumoxalat als wertloses Ausscheidungsprodukt anzusehen sei, auf dem Wege mikroskopischer Untersuchung zu entscheiden versucht, und es ist vielleicht darin der Grund zu suchen dafür, dass Fälle, wo Kalziumoxalatkristalle später wieder gelöst wurden, doch immer mehr oder weniger als Ausnahmen von der Regel angesehen wurden. War man doch bei diesbezüglichen Studien, wenigstens wenn man darauf ausging, ein vollständiges Verschwinden der Kristalle aus ihren Zellen festzustellen, vornehmlich auf solche Pflanzen bzw. Pflanzenteile angewiesen, welche Kalziumoxalatkristalle in nicht zu grosser Menge, womöglich in anatomisch eigens charakterisierten Zellen enthielten. Es war natürlich beispielsweise in dem aus völlig gleichgestalteten Zellen bestehenden Parenchym einer oxalatreichen Rinde oder eines ebensolchen Rhizomes eine eventuell eingetretene Verminderung des Kalziumoxalates nur dann mit Sicherheit konstatierbar, wenn dieselbe sehr beträchtlich war, während eine geringere Abnahme des Oxalatgehaltes dem mikroskopischen Beobachter leicht entgehen konnte. Gerade Rhizome und Rinden hat nun mein hochverehrter Lehrer Geh. Hofrat Professor Dr. *Greg. Kraus* benützt, um zum ersten mal mit Hilfe quantitativer chemischer Analyse der eingangs erwähnten Frage näher zu treten, und seine in der „Flora“ (83. Band, Jahrgang 1897) veröffentlichten Resultate haben ergeben, dass zur Deckung ihres Kalkbedarfes bei Wachstumsvorgängen die Pflanze sehr häufig dazu schreitet, Kalzium oxalatkristalle wieder aufzulösen, ganz besonders dann, wenn sie künstlich in Kalkhunger versetzt wird.

Die Pflanzen, welche Professor *Kraus* zu seinen Analysen wählte, enthalten das Kalziumoxalat in Form von Drusen, einige der verwendeten Rinden führen neben Drusen Einzelkristalle. Die Kristalle liegen in Zellen, deren Wände aus Zellulose bestehen und sind durch-

gehends von einem ausserordentlich zarten Häutchen umhüllt, welches den Kristall so eng umschliesst, dass es erst nach dem Auflösen desselben sichtbar wird. Es ist bekannt, dass derartige Häutchen sehr häufig vorkommen; sie wurden zuerst von *Rosanof* (Botan. Zeitung 1865 S. 329 u. 1867 S. 41) an den Oxalatdrusen im Marke von Kerria japonica und Ricinus communis aufgefunden. Es sind dort die Kristalldrusen mittelst röhriger Zellulosebalken an die Wände der Zellen geheftet. Jeder Strang verbreitert sich an seinen beiden Enden und geht allmählich sowohl in die Wand der Zelle über, als auch in ein dünnes Häutchen, welches die Kristalldruse umgibt und welches desto dünner und unscheinbarer wird, je grösser die Kristalldruse ist und je stärker einzelne Kristalle aus ihrer Gesamtmasse herausragen. Die Balken und die eigentlichen Kristallhüllen sollen nach *Rosanof* aus Zellulose bestehen. Es hat dann später *Jak. Wittlin* in seiner „Über die Bildung der Kalkoxalattaschen mit besonderer Berücksichtigung offizineller Pflanzen" betitelten Dissertation den umhüllten Kalziumoxalatkristallen weitgehende Beachtung geschenkt. Er studierte zunächst die *Rosanof*'schen Drusen näher und fand, dass die Balken und Hüllen derselben nicht aus Zellulose, sondern aus stark veränderter und zwar verholzter Zellulose bestehen. Er will nach der Behandlung mit *Schultze*'scher Mazerationsflüssigkeit mit Chlorzinkjod eine wenn auch schwache Blaufärbung beobachtet haben. Es sollen sich bei dieser Reaktion die Zellwände schnell und intensiv blau färben, dann die Kristallhüllen und nach längerer Einwirkung zuletzt die Balken. Ausser den *Rosanof*'schen Drusen beobachtete *Wittlin* Oxalatkristalle in Taschen, die seinem Dafürhalten nach gleichfalls aus verholzter Zellulose bestehen, aber keine Balkenbildungen aufweisen, sondern selbst an der Zellwand angeheftet sind. Bei wieder anderen Pflanzen fand derselbe Autor von der Zellmembran gebildete Kristalltaschen. Als vierte Unterabteilung unterscheidet *Wittlin* Oxalatdrusen mit einer Hülle im Innern der Zelle ohne Balkenbildung und nicht mit der Zellmembran verwachsen. Ich führe zunächst an, was *Wittlin* über diese letzt genannnte Art umhüllter Kristalle mitteilt. Er sagt an der betreffenden Stelle: „Sieht man sich nach den mit einer Haut umkapselten Kristallen im Zellumen um, so zeigt es sich, dass diese Art der Umhüllung ausserordentlich verbreitet ist. Fast jeder genau untersuchte Kristall zeigt nach geeigneter Behandlung und Auflösung in sehr verdünnter Salzsäure eine Hülle, welch letztere den mikrochemischen Reaktionen zufolge durchaus nicht plasmatischer Natur ist; man ist fast geneigt anzunehmen,

dass jeder Kristall mit einer Membran umgeben ist, und dass überhaupt nicht umhüllte Kristalle gar nicht vorkommen. In zahlreichen von mir untersuchten Fällen erhielt ich positive Ergebnisse. Die Haut war bei manchen genau zu sehen, bei anderen verschwand sie nach der Auflösung der Kristalle. Dabei überzeugte ich mich, dass die Kristalle erst in ganz reifem Stadium sich zu umhüllen pflegen. Die oft sehr zarten Kristallhüllen sind erst, wenn man einige Übung hat, zu sehen. Wiewohl an diesen sehr zarten Hüllen keine Reaktion durchzuführen ist, so kann man doch mit einiger Sicherheit annehmen, dass sie aus veränderter Zellulose bestehen, um so mehr, da diese Hüllen durch Jod und durch andere Reagenzien sich vom benachbarten Plasma vollkommen abgrenzen lassen; doch halte ich es nicht für ausgeschlossen, dass einige dieser Kristallhäutchen auch aus Kork bestehen."

Ich habe die Pflanzen, bei denen *Kraus* eine Abnahme des Kalziumoxalatgehaltes während des Treibens feststellen konnte, mikroskopisch untersucht und gefunden, dass die Kristalle aller dieser Pflanzen im Innern der Zelle von einer Hülle umgeben sind und dass sie bezüglich ihrer Umhüllung in die eben beschriebene vierte der von *Wittlin* unterschiedenen Kategorien gehören. Die einschlägigen Angaben *Wittlin*'s kann ich vollauf bestätigen. Ich habe die fraglichen Kristallhüllen bei Rindenkristallen ganz allgemein angetroffen doch finden sie sich auch in Blättern und krautigen Pflanzenteilen allenthalben. Die Hüllen sind in der Regel um so zarter, je mehr der betreffende Pflanzenteil krautigen Charakter trägt. Als besonderes Charakteristikum möchte ich nochmals hervorheben, dass die Häutchen den Kristall sehr knapp umschliessen, ja gewissermassen mit demselben verwachsen erscheinen. Isoliert man durch willkürliches Zerreissen eines Schnittes eine grössere Anzahl von Kristallen vollständig aus dem Zellverband, so lässt jeder Kristall nach dem Auflösen noch die völlig unverletzte Hülle erkennen. Als sehr günstiges Untersuchungsobjekt sind mir u. a. die Blätter von Prunus Laurocerasus bekannt geworden. Dieselben beherbergen sowohl Drusen als Einzelkristalle; beide Kristallformen sind von den geschilderten Häutchen eingeschlossen, und man kann hier die auch anderwärts in die Augen fallende Beobachtung machen, dass die Hüllen der Einzelkristalle stärker erscheinen als die der Drusen. Bezüglich der chemischen Beschaffenheit der Kristallhüllen möchte ich mich jeglichen Urteils enthalten; sicher ist nur, dass sie nicht protoplasmatischer Natur ist. Bei der ausserordentlichen Dünne der Häutchen kann man

nicht entscheiden, ob dieselben mit den üblichen Reagenzien (Chlorzinkjod, Jod und Schwefelsäure, Sudan etc.) eine Färbung annehmen oder nicht. Heisse konzentrierte Kalilauge, welche die Kristalle in kürzester Zeit auflöst, ist auf die Hüllen ohne jede Einwirkung, ebenso indifferent verhalten sich die Häutchen gegen Kupferoxydammoniak. Bei ihrer Entstehung sind die Kristalle hüllenlos; die ersten Ausscheidungen zeigen sich in einem stets wandständigen Saftraum einer mit Protoplasma prall gefüllten Zelle. Die Vergrösserung der Vakuole hält mit dem Wachstum des Kristalles gleichen Schritt, das Protoplasma verschwindet nach und nach aus der Zelle. Oxalatführende Zellen, deren Lumen nur zu einem beschränkten Teil von dem Kristall eingenommen wird, behalten jedoch vielfach ihren lebenden Inhalt. Erst wenn der Kristall seine endgültige Grösse erreicht hat, wird nach dem Auflösen desselben in Salz- oder Schwefelsäure das dünne Häutchen sichtbar, welches dann genau die äusseren Umrisse des Kristalles wiedergibt. Es ist diese nachträgliche Einkapselung der Kristalle ganz dazu angetan, den mikroskopischen Beobachter in der Ansicht, das Kalziumoxalat sei ein Exkret der Pflanze, zu bestärken. Wie indessen aus den *Kraus*'schen Analysen hervorgeht, bilden die beschriebenen Häutchen kein Hindernis für eine Wiederauflösung der Kristalle.

Auf Grund mikroskopischer Beobachtung kann ich hier drei weitere Fälle von Auflösung ebenso umhüllter Kalziumoxalatkristalle anreihen, die mir im Marke von Magnolia Soulangeana, Liriodendron tulipifera und Corylus Avellana aufgefallen sind. Führt man Querschnitte durch den noch grün gefärbten, im Frühjahr und Sommer jeden Jahres entstehenden Längenzuwachs der Sprossachsen von Magnolia etwa 1 cm unterhalb des Vegetationspunktes, so erkennt man, dass weitaus die meisten der jungen Markzellen einen kleinen Kristall von Kalziumoxalat enthalten. Die Kriställchen sind ihrer Form nach entweder unscheinbare Drusen oder Einzelkristalle von selten schöner Ausbildung. Vielfach ist auf einer Fläche eines solchen Einzelkristalles eine Druse aufgewachsen. Die kristallführenden Zellen besitzen lebenden Inhalt mit einem kugeligen Zellkern, welch letzterer meist in direkter Berührung mit dem Kristall gefunden wird. Löst man die Kristalle in Salzsäure, so stellt sich heraus, dass sie von einem sehr dünnen Häutchen umgeben sind. Schneidet man nun an Stellen, wo die Epidermis bereits durch Kork ersetzt ist, so scheinen hier schon auf den ersten Blick weit weniger Markzellen einen Kalziumoxalatkristall zu beherbergen als dies im ganz jungen Marke der Fall

war. Ich habe mir nicht verhehlt, dass dieser Eindruck nur zu leicht auf Täuschung beruhen konnte, hervorgerufen durch die inzwischen erfolgte weitere Ausbildung der Markzellen. Die Frage, ob in dem vorliegenden Fall tatsächlich eine Lösung von Kalziumoxalatkristallen stattgefunden hat, wird indessen durch das vollständige Fehlen von Einzelkristallen in den älteren Markzellen ohne weiteres in bejahendem Sinne entschieden. Dazu kommt noch, dass man von der Spitze der Sprossachse sukzessive abwärts gehend an den Einzelkristallen mühelos alle Stufen der Auflösung verfolgen kann, wobei die bereits betonte, ursprünglich sehr regelmässige Ausbildung der Kristallflächen ganz ausserordentlich zu statten kommt. Die beobachteten Spuren von Auflösung sind mit mechanischen Verletzungen, wie sie gelegentlich beim Schneiden verursacht werden können, gar nicht zu verwechseln; auch werden derartig korrodierte Kristalle in den ganz jungen Markzellen, wo doch bei dem noch reichlicheren Vorhandensein von Einzelkristallen die Möglichkeit einer Beschädigung durch das Messer in grösserem Masse gegeben ist, niemals angetroffen. Auf die bei Magnolia gemachte Beobachtung hin studierte ich das Mark zweier anderer Magnoliaceen: Drimys Winteri und Liriodendron tulipifera. Das Mark der ersteren war in allen Altersstadien frei von Kalziumoxalat. Bei Liriodendron hingegen zeigte sich eine ganz analoge Erscheinung wie bei Magnolia, wenngleich das Mark der Magnolie ein bei weitem günstigeres Untersuchungsobjekt darstellt. Das Mark des Tulpenbaumes enthält in ganz jungem Stadium winzige, unansehnliche Drusen von Kalziumoxalat, welche vollständig aus den Zellen verschwinden, wenn das Dickenwachstum einsetzt. Die Untersuchungen an Corylus Avellana wurden in folgender Weise durchgeführt: Es wurden Querschnitte durch ein und dieselbe Sprossachse geführt. 1. Nahe am Vegetationspunkt des noch mit Epidermis versehenen neuen Frühjahrstriebes. 2. In dem bereits mit Kork bedeckten Teil der Sprossachse 10 cm unterhalb des Beginnes des neuen Frühjahrstriebes. 3. Etwa 80 cm weiter unten, wo 2 Jahresringe im Holz vorhanden waren. Es wurde besonderer Wert darauf gelegt, dass die Schnitte von gleicher Dicke waren, und es kamen nur solche Präparate für die Untersuchung in Betracht, bei denen der ganze Markzylinder durchschnitten war und keinerlei Lücken in demselben vorhanden waren. Es wurden im Marke der einzelnen unter 1. genannten Schnitte gezählt:

28 Drusen	25 Drusen	29 Drusen
24 „	20 „	
21 „	24 „	
29 „	20 „	
26 „	26 „	
20 „	31 „	
30 „	25 „	

Die einzelnen unter 2. genannten Schnitte enthielten im Mark:

10 Drusen
5 „
4 „
8 „
3 „
2 „

Bei den Schnitten der Nr. 3 fanden sich im Marke:

2 Drusen	0 Drusen
0 „	1 „
0 „	0 „
1 „	0 „
0 „	0 „
0 „	0 „
0 „	0 „
0 „	

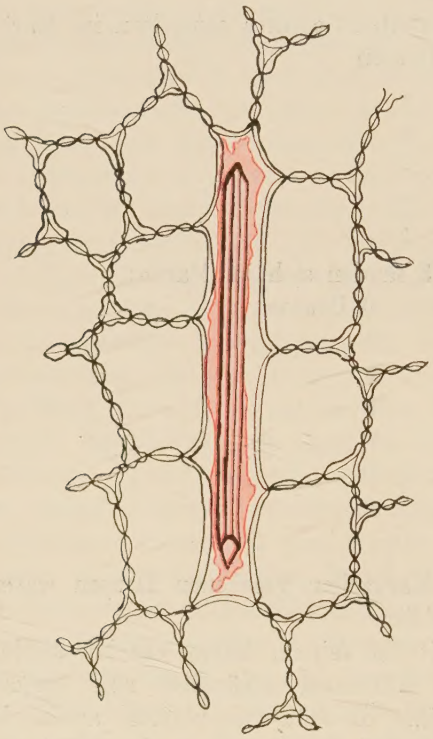
Von den in den älteren Markzellen gesehenen Drusen waren einige zweifellos im Zerfall begriffen.

Der Umstand, dass die mit den feinen, knapp anschliessenden Hüllen versehenen Kristalle der Auflösung zugänglich sind spricht dafür, dass die Vermutung *Wittlins*, die Häutchen könnten aus Korksubstanz gebildet sein, nicht zutrifft. Denn wenn es überhaupt angängig ist, aus dem anatomischen Befund Schlüsse zu ziehen auf die physiologische Bedeutung des oxalsauren Kalkes, so sind ohne Zweifel solche Kalziumoxalatkristalle am ehesten als wertlose Endprodukte des Stoffwechsels gekennzeichnet, die in unzweideutiger Weise von einer verkorkten, d. h. für Wasser (und somit auch Kalziumoxalat lösende Substanzen) undurchlässigen Membran umschlossen sind. Ein definitiver Entscheid war hier nur von der quantitativen chemischen Analyse zu erwarten. Ich dachte zunächst an oxalatführende Zellen mit verkorkter Wand; doch finden sich solche nicht eben häufig, und es ist mir nicht gelungen, eine Pflanze zu bekommen, welche sich

gleichzeitig zu Treibversuchen geeignet und das Kalziumoxalat in der für chemische Analysen wünschenswerten Menge enthalten hätte. Dagegen bot sich mir ein günstiges Objekt in dem Iris-Rhizom.

Die bekannten prismatischen Kalziumoxalatkristalle des offizinellen Iris-Rhizomes liegen nach der übereinstimmenden Aussage zahlreicher auch neuerer pharmakognostischer Lehrbücher (vgl. *G. Karsten* und *F. Oltmanns*, Lehrbuch der Pharmakognosie) in entsprechend lang gestreckten, der Längsachse des Rhizomes parallel laufenden Zellen und füllen die letzteren nahezu vollständig aus. Eine gleichlautende Notiz findet sich auch in *Tschirchs* „angewandter Pflanzenanatomie". Tatsächlich liegen jedoch die besagten Oxalatprismen nicht in Zellen sondern, wie *Tschirch* und *Oesterle* in ihrem „anatomischen Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde" angeben, in den Interzellularräumen. Sie stecken in einer den Kristall lose umschliessenden und ihn an Länge oft um das Doppelte überragenden Korkhülle. Diese dünne Korkhaut ist die innere Auskleidung einer schleimigen Membran, welche von der Wand einer den Interzellularraum begrenzenden Zelle in diesen hineingestülpt wird und die bei Zutritt von Wasser, Glyzerin, Kalilauge, Chloralhydrat blitzschnell aufquillt, sich über grosse Gewebepartien ausbreitend der weiteren Beobachtung entzieht, höchstwahrscheinlich sogar völlig gelöst wird. Die Ausstülpung des kristallführenden Schlauches in den Interzellularraum geht von einer punktförmig begrenzten Stelle der betreffenden Zellwand aus, welch letztere ihrem ganzen übrigen Umfang nach aus unveränderter Zellulose besteht. An der Anheftungsstelle löst sich der Kristallschlauch leicht ab, und so kommt es, dass auch alle beim

Fig. 1.



Schneiden aus ihrer ursprünglichen Lage gebrachten, oder durch absichtliches Zerreissen des Schnittes aus dem Zellverband isolierten Kristalle von der Korkhülle umgeben erscheinen. Die Korkhülle wird am bequemsten durch Färbung mit Sudan III deutlich sichtbar ge-

Fig. 2.

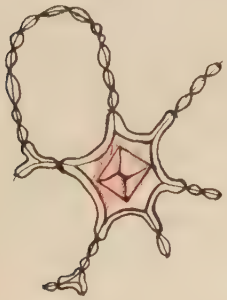
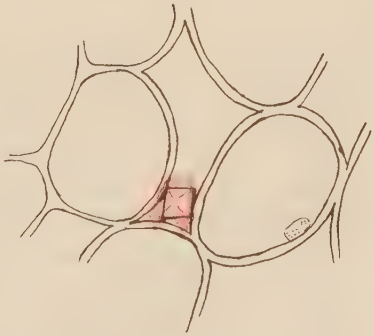


Fig. 3.

macht, die Stärke ist vorher zu entfernen. Das Studium der geschilderten Verhältnisse wird durch den geringen Querdurchmesser der Interzellularen ungemein erschwert. Man erhält nur hin und wieder ein Prä-

Fig. 4.

Fig. 5.



parat, bei dem der Kristall in dem Interzellularraum einigen Spielraum hat. Möglicherweise verhalten sich die drei Species: germanica, florentina, pallida in dieser Hinsicht etwas verschieden, ich habe jedoch Untersuchungen hierüber nicht angestellt. Die Figuren 1 und 2 sind

nach zwei ausnahmsweise überzeugenden, in der Rinde eines offizinellen Iris-Rhizoms geführten Schnitten gezeichnet. Figur 3 stellt zwei isoliert liegende, von einer Korkhülle umgebene Kristalle aus dem Rhizom von Crocus susianus dar.

Die Gewissheit über die Richtigkeit der in vorstehendem gemachten Angaben verdanke ich den Beobachtungen an Iris pseudacorus, bei deren tief im zähen Schlamm steckenden Wurzelstock, wie zu erwarten war, grössere Interzellularräume angetroffen wurden. Die sehr weiten Interzellularen, welche sich namentlich an der Peripherie der Gefässbündel vorfinden (Figur 4), sind in ganz vorzüglicher Weise geeignet, jeden Zweifel zu beseitigen. Figur 5 ist ein kristallführender Interzellularraum aus der Rinde des Rhizoms von Iris pseudacorus.

Von Interesse ist, dass in dem Rhizom von Iris pseudacorus auch einige wenige Zellen des im Gegensatz zu anderen Iris-Arten fast

Fig. 6.

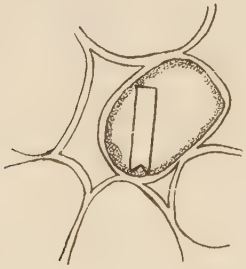


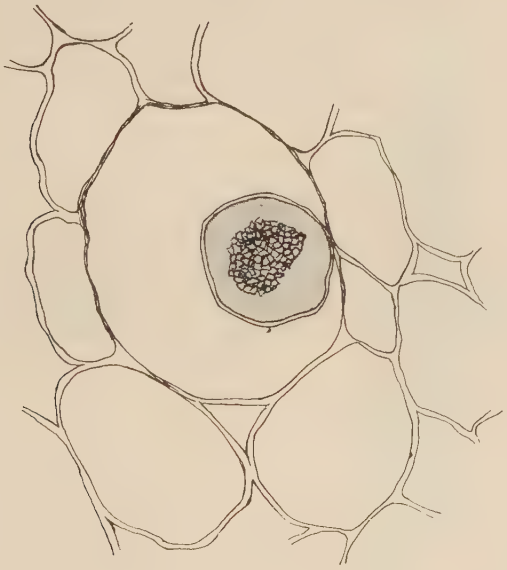
Fig. 7.

stärkefreien Parenchyms einen Kristall von oxalsaurem Kalk ganz in der allgemeinst üblichen Weise beherbergen. Diese intrazellulären Kristalle sind, abgesehen von ihrer notwendigerweise viel geringeren Länge den in die Interzellularräume hinein abgeschiedenen Oxalatprismen völlig gleichgestaltet, vielfach lassen sie wie diese die sog. Schwalbenschwanzform erkennen. Die oxalatführenden Parenchymzellen enthalten lebendes Protoplasma und Zellkern; ihre Membran besteht aus reiner Zellulose, ebensowenig ist der Kristall im Innern der Zelle von Korksubstanz umhüllt; dagegen bleiben nach dem völligen Auflösen seine äusseren Umrisse dauernd vorgezeichnet, und man erkennt denselben Sachverhalt, der schon früher für das von *Kraus* studierte Rindenoxalat geschildert wurde. Figur 6 zeigt eine kristallführende Parenchymzelle aus dem Rhizom von Iris pseudacorus im Quer-, Figur 7 eine solche im Längsschnitt.

Hat man sich an Iris pseudacorus über die eigentümlichen anatomischen Verhältnisse bei der Ausscheidung der korkumhüllten Kalziumoxalatprismen orientiert, so gelingt es ohne Mühe festzustellen, dass alle Irideen, soweit sie oxalsauren Kalk enthalten, in diesem Punkt übereinstimmen. Die normalerweise kristallführenden Parenchymzellen habe ich dagegen nur bei Iris pseudacorus beobachten können.

Chemisch analysiert wurden in später noch zu besprechender Weise Rhizome von Iris pseudacorus und Iris squalens sowie Zwiebeln von Crocus und Gladiolus vor und nach dem Austreiben.

Fig. 8.



Die gleichen Analysen führte ich ausserdem noch aus an den Raphidenpflanzen Hyacinthus orientalis, Arum maculatum und Oenothera biennis, denn es erschien mir aus zwei Gründen angebracht, bei Untersuchungen über die Wiederaufnahme des auskristallisierten Kalziumoxalates in den Stoffwechsel die Raphiden eigens zu berücksichtigen: Erstens glauben verschiedene namhafte Botaniker auf Grund eingehender Studien den Raphiden in erster Linie die Aufgabe des Schutzes der Pflanze gegen Tierfrass zuschreiben zu müssen, zweitens weichen die Raphiden hinsichtlich ihrer Entstehungsweise erheblich von anderen Formen des pflanzlichen Kalziumoxalates ab. Während es bei diesen

leicht möglich ist, die Anfänge der Kristallbildung zu erkennen und das allmähliche Wachstum des Kristalles zu verfolgen, ist dies bei jenen meist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Die Blätter von Arum maculatum sind bereits von Raphiden erfüllt, wenn sie, noch nicht ergrünt, in eingerolltem Zustand eben das Erdreich zu durchbrechen sich anschicken. Die in ganz jungen Knollen von Erbsengrösse und darunter erkennbaren Kristallnadeln haben bereits ihre endgültige Grösse erreicht, und die Zahl der raphidenführenden Zellen wird im Laufe der weiteren Entwickelung des Rhizoms nicht mehr vermehrt. An Oenothera biennis habe ich genaue Betrachtungen über den Zeitpunkt der Entstehung der Rhaphiden angestellt und will darüber in Kürze berichten:

Fig. 9.

Die fertigen Raphidenzellen der in allen Teilen oxalatreichen Oenothera biennis sind eirund geformt, kaum merklich dünnwandiger als die Nachbarzellen, ihre Wand besteht aus reiner Zellulose, das Raphidenbündel steckt in einer ovalen, kompakten Schleimhülle, die in Wasser momentan aufquillt ohne gelöst zu werden und immer der Zellwand anliegt. (Figur 8 und 9.) Jede einzelne Kristallnadel ist nochmals von einer äusserst dünnen, zelluloseartigen Haut umgeben genau wie die Oxalatprismen in den Parenchymzellen des Rhizoms von Iris pseudacorus und die Oxalatkristalle sämtlicher von *Kraus* analysierter Rinden. Bei unvorsichtigem Schneiden werden die Nadelbündel, von der Schleimmasse fest umschlossen bleibend, aus ihren Zellen herausgesprengt. Im Gewebeverband unterscheiden sich

die Raphidenzellen von den Nachbarzellen scheinbar durch den Mangel eines Zellkernes. Lässt man jedoch die am Rande des Schnittes isoliert liegenden Schleimhüllen durch Zugabe von Wasser quellen, so kommt aus den äussersten Schichten von jeder derselben ein völlig frisch aussehender Zellkern zum Vorschein. Die Figuren 10 und 11 stellen zwei aus dem Zellverband getrennte Schleimmassen in gequollenem Zustand dar. Ich habe für dieses eigenartige Verhalten keine Erklärung; dass der Zellkern infolge der Alkoholbehandlung des Untersuchungsmaterials erst nachträglich von der Schleimmasse erfasst wird, erscheint mir nicht wahrscheinlich. Über die Frage, in welchem Entwickelungsstadium der Pflanze die Raphiden erscheinen, können die Wurzeln junger Keimpflanzen Aufschluss geben. Dieselben zeigen unter dem Mikroskop das typische Bild der Keimwurzel: den von einer stärkereichen Wurzelhaube geschützten Vegetationskegel, darüber die Zone des noch im Embryonalzustand befindlichen, vom Vegetationspunkt zuletzt gebildeten Gewebes und daran an-

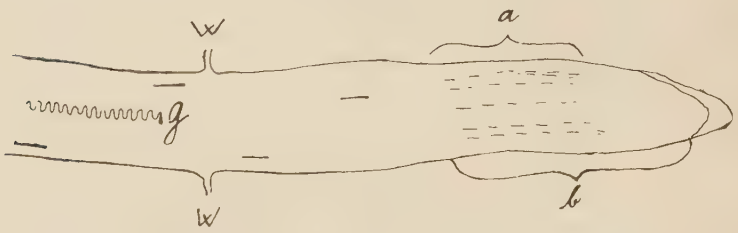
Fig. 10.

Fig. 11.

schliessend die Region des stärksten Wachstums, wo die Zellen eine rasche Streckung erfahren. Weiter nach oben gehen die Zellen allmählich in den Dauerzustand über. Unmittelbar hinter dem Vegetationspunkt setzt nun ganz plötzlich die Kalziumoxalatabscheidung ein, und die im Quer- und Längsschnitt ungefähr quadratischen, mit winzigen Kristallnädelchen vollgepfropften Raphidenzellchen liegen hier dicht aneinander gedrängt. In dem Masse als diese Wurzelzone in das Stadium der Streckung eintretend auf eine grössere Länge auseinander gezogen wird und auch die oxalatfreien Zellchen eine weitere Ausbildung erfahren, vergrössern sich naturgemäss die Abstände zwischen den Raphidenzellen und so kommt nach und nach das Bild zustande wie es ein Schnitt durch die älteren Wurzelteile darbietet. Alle Raphidenzellen, die sich in der ausgewachsenen Wurzel vorfinden, waren schon als solche erkennbar, als sie sich, noch im Embryonalzustand, in der zwischen dem Vegetationspunkt und der Zone des intensivsten Längenwachstums gelegenen Wurzelstrecke befanden.

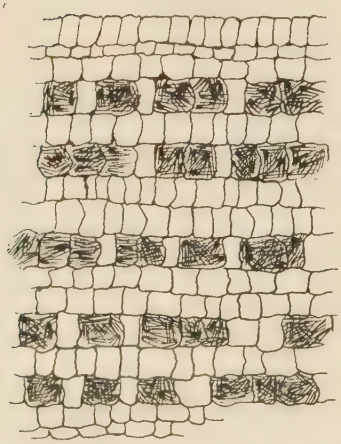
Eine hier oxalatfreie Zelle wird, sobald sie durch den vom Vegetationspunkt ausgehenden fortgesetzten Nachschub neuer Zellen in die nächst ältere Wurzelzone hineingeraten ist, unter keinen Umständen mehr von Raphiden besiedelt. Figur 12 ist die schematische Darstellung

Fig. 12.



einer Wurzelspitze von Oenothera biennis. Jede Oxalatzelle ist durch einen Strich — angedeutet. Oberhalb der Strecke a findet keine Anlage von Kristallzellen mehr statt. Die Zone b ist sehr bestimmt dadurch charakterisiert, dass in ihr *Fehling*'sche Lösung schon in der Kälte ausserordentlich lebhaft reduziert wird. Es geht daraus hervor, dass die Zellen der Strecke a hinsichtlich ihres Entwickelungsstadiums sich kaum noch von den Zellen des eigentlichen Vegetationskegels unterscheiden. Bei W beginnt die Region der Wurzelhaare, bei G ist die Gewebedifferenzierung bis zum Auftreten von Leitungsbahnen gediehen. Figur 13 stellt ein kleines Stück aus der Strecke a dar und ist bei derselben Vergrösserung wie die Figuren 8 und 9 gezeichnet. In den Zellen der Strecke a sind die Kriställchen meiner Beobachtung nach noch nicht in Schleim eingebettet und liegen ziemlich regellos in der Zelle umher. Erst wenn die betreffende Zelle in das Stadium der Streckung eintritt, werden die Kriställchen von der ganz plötzlich entstehenden Schleimhülle zu einem geschlossenen Bündel zusammengefasst. Die Oxalatnadeln haben aber

Fig. 13.



dann bei weitem noch nicht ihre endgültige Grösse erreicht, sondern wachsen innerhalb der Schleimmasse allmählich heran.

Beachtenswert, weil das Kalziumoxalat als Exkret definierend, ist der Umstand, dass auch die Kotylen junger Keimpflanzen von Oenothera biennis massenhaft Raphiden enthalten. Letztere werden mit den in Verwesung übergehenden Kotylen augenscheinlich quantitativ, wieder abgeworfen. Die Kristallausscheidung setzt in den Kotylen ein sobald dieselben die Samenschale abgestreift haben; der im Samen ruhende Embryo ist in allen Teilen frei von Kalziumoxalatkristallen.

Chemischer Teil.

Zum quantitativ-chemischen Vergleich des Kalziumoxalatgehaltes ruhender und neu austreibender Rhizome bezog ich eine grössere Menge von Hyazinthen-, Crocus- und Gladioluszwiebeln, welche selbstverständlich immer ein und derselben Varietät angehörten, bei der Firma Haage und Schmidt in Erfurt. Die Crocus- und Gladioluszwiebeln wurden in je zwei, die Hyazinthenzwiebeln in drei Portionen von ungefähr gleicher Stückzahl und bestimmtem Gewicht geteilt. Das erste Drittel der Hyazinthenzwiebeln wurde sofort in den Drogentrockenschrank gebracht, das zweite Drittel in Gartenerde und der Rest in völlig kalkfreien Quarzsand gepflanzt. Mit den Crocus- und Gladiolusknollen wurde in gleicher Weise verfahren, nur wurden die zum sofortigen Trocknen bestimmten Hälften bevor sie in den Trockenschrank kamen, von den äusseren Schalen befreit. Pflanzungen in Quarz wurden nicht vorgenommen. Das Analysenmaterial von Iris squalens lieferte mir der hiesige botanische Garten. Die Wurzelstöcke, im Oktober ausgegraben, wurden auf das Sorgfältigste gereinigt, sodann wurden Wurzeln, Blattreste, die letztjährigen Blätter- und Blütenstengel, sowie die in Fäulnis übergehenden ältesten Jahresabschnürungen entfernt. Die Stöcke wurden nunmehr mit destilliertem Wasser abgespült, auf ein Sieb gebracht und nach dem Abtropfen des Wassers genau in der gleichen Weise weiter behandelt wie die Hyazinthenzwiebeln. Die zur chemischen Untersuchung gelangten Rhizome von Iris pseudacorus stammten von Pflanzen, welche am Ufer der Pleichach dicht beieinander, also unter gleichen Lebensbedingungen, gewachsen waren. Die Rhizome wurden ebenfalls im Oktober gegraben und genau wie die von Iris squalens behandelt. Arum maculatum findet sich im Guttenbergerwald stellenweise in grosser Menge wildwachsend, und ich habe dort die Pflanzen ausgegraben, als die Blätter bereits abgefault waren und die Früchte sich rot zu färben begannen. Bei

Oenothera biennis suchte ich mir in der Weise zu helfen, dass ich in der Sandgrube bei Gerbrunn, welche massenhaft von der genannten Pflanze bestanden ist, eine Anzahl blühender Exemplare derart über dem Boden abschnitt, dass ausser einem wenige Zentimeter langen Stumpf an überirdischen Teilen nichts mehr vorhanden war. Aus dem stehengebliebenen Stengelstück brach unterhalb der Schnittfläche ein Büschel neuer Sprosse, die sich reichlich beblätterten und Blütenknospen ansetzten. Nachdem die verstümmelten Pflanzen wieder soweit gediehen waren, bestimmte ich den Kalziumoxalatgehalt ihrer Wurzeln. Als Vergleichsmaterial hatte ich vorher Wurzeln von in ihrer Entwickelung nicht gestörten blühenden Exemplaren eingesammelt. Die in Schalen eingepflanzten Rhizome wurden bis Ende Januar im Freien unter Glas gehalten, sodann im Vermehrungshause in völliger Dunkelheit angetrieben. Die Erdkulturen wurden mit kalkhaltigem Würzburger Leitungswasser, die Quarzkulturen mit destilliertem Wasser begossen. Als sich nach sechswöchentlichem Verweilen im Warmhause bei Gladiolus, Iris pseudacorus und Iris squalens kräftige Blatttriebe, bei Crocus und Hyazinthus auch Blütenknospen entwickelt hatten, wurden die Pflanzen wieder ausgegraben, und ihre Rhizome in bereits bekannter Weise präpariert. Es wurde das Gewicht mit dem vor dem Einpflanzen festgestellten verglichen und der Wasser- bzw. Trockensubstanzgehalt ermittelt. Zu dem letztgenannten Zweck wurden durchgehends zunächst die ganzen Rhizome im Trockenschrank belassen, hierauf das aus ihnen hergestellte grobe Pulver bei 100° bis zur absoluten Gewichtskonstanz getrocknet. Zur Analyse gelangte dann jeweils ein aliquoter Teil des sorgfältigst gemischten Pulvers.

Durch Übersättigen des salzsauren Auszuges der Pflanzenpulver mit Ammoniak wäre es theoretisch möglich gewesen, den Gehalt an Kalziumoxalat direkt zu ermitteln. Bei der praktischen Ausführung der Methode musste ich jedoch erfahren, dass die ammoniakalisch gemachten Pflanzenauszüge ganz ausserordentlich schlecht filtrieren, und dass der Kalziumoxalatniederschlag, mit schleimig-schmierigen Substanzen verunreinigt, sich nicht auswaschen lässt. Ich entschloss mich daher dazu, den Gesamtoxalsäure- und den Gesamtkalkgehalt der einzelnen Pulver festzustellen und die Pulver qualitativ auf wasserlösliche Oxalate bzw. freie Oxalsäure zu prüfen. Die letztgenannte Prüfung, welche, um das Resultat vorweg zu nehmen, bei den ruhenden Rhizomen negativ ausfiel, wurde in der Weise vorgenommen, dass mindestens 10 g Pulver zunächst mit destilliertem Wasser aus-

gekocht wurden. Das zuerst ammoniakalisch hernach essigsauer gemachte Filtrat wurde mit Kalziumazetatlösung versetzt. Es bildete sich in drei Fällen nach 24 stündigem Stehen ein unbedeutendes schleimiges Sediment, das, wie die mikroskopische Prüfung ergab, durchaus amorpher Natur war. Zwischen gekreuzten Nikols waren kristallinische Bestandteile nicht zu erkennen.

Zur Feststellung des Oxalsäuregehaltes wurde eine gewogene Menge des betreffenden Pulvers mit einem genau gemessenen Volumen 3 % Salzsäure am Rückflusskühler extrahiert. Nach dem Erkalten wurde ein bestimmtes Volumen durch ein bei 100° getrocknetes Filter abfiltriert. Das zunächst ammoniakalisch gemachte Filtrat wurde mit Essigsäure angesäuert und mit Kalziumazetatlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde nach dem Absitzen mit heissem Wasser solange ausgewaschen, bis das Filtrat völlig wasserhell war und auf Zusatz von Ammoniumoxalat nicht mehr getrübt wurde. Der gewaschene Niederschag wurde in verdünnter Salzsäure wieder gelöst, und das Kalziumoxalat mit Ammoniak abermals gefällt. Der solcherart gereinigte Niederschlag wurde auf ein quantitatives Filter gebracht, gewaschen, getrocknet, im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht und als Kalziumoxyd gewogen. Die Methode ist angenehm auszuführen, die Fehlergrenze geht über 0,3 % nicht hinaus, das zur Wägung gelangte Kalziumoxyd war ausgenommen bei Gladiolus fast oder ganz weiss und in verdünnter Salzsäure ohne Rückstand löslich.

Zum Zwecke der Bestimmung des Kalkgehaltes wurden 7 bis 10 g Pulver in der Platinschale eingeäschert. Die Asche wurde mit Salzsäure übergossen, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Wasser und etwas verdünnter Salzsäure aufgenommen. Das Filtrat wurde mit Ammoniak übersättigt, mit Essigsäure angesäuert und mit Ammoniumoxalatlösung im Überschuss versetzt. Der auf ein quantitatives Filter gebrachte und mit heissem Wasser völlig ausgewaschene Niederschlag wurde samt Filter in ein Becherglas gegeben, daselbst in warmer verdünnter Schwefelsäure gelöst, und die in Freiheit gesetzte Oxalsäure mit $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung titriert. Die Differenzen zwischen mehreren mit dem gleichen Pulver ausgeführten Kalzium-Analysen bewegten sich immer innerhalb der für die exaktesten chemischen Analysen zulässigen Grenzen.

Es sei noch besonders darauf hingewiesen, dass die gleichnamigen Pulver jeweils unter absolut gleichen Bedingungen analysiert wurden. Die Wägungen wurden, mit alleiniger Ausnahme derjenigen, welche

zur Ermittelung des Wassergehaltes der Rhizome notwendig waren, auf der analytischen Wage ausgeführt. Die Wage, deren ich mich zur Feststellung des Wassergehaltes bediente, war für 0,01 g noch hinreichend empfindlich.

Die Analysenresultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

			$C_2O_4H_2$ in Prozenten bezogen auf Trockensubstanz	Ca in Prozenten bezogen auf Trockensubstanz	Theoretisch z. Bieden der gef. $C_2O_4H_2$ erforderl. Ca
Wurzeln von Oenothera biennis	Zur Blütezeit gegraben	Trockensubstanzgehalt beim Treiben nicht verändert worden.	2.961	1.350	1.316
	Verstümmelte Pflanzen		3.271	1.186	1.454
Rhizome von Iris pseudacorus	Im Herbst gegraben		2.1817	1.046	0.9697
	Nach der Kalkkultur		2.387	0.9855	1.061
	Nach d. kalkfreien Kultur		2.438	0.8576	1.083
Rhizome von Iris squalens	Im Herbst gegraben		2.672	1.2655	1.188
	Nach der Kalkkultur		4.098	1.410	1.821
	Nach d. kalkfreien Kultur		3.205	1.246	1.424
Hyazinthenzwiebeln	Im Ruhezustand		0.7754	0.3071	0.3446
	Nach der Kalkkultur		0.943	0.3321	0.4191
	Nach d. kalkfreien Kultur		0.7759	0.3132	0.3449
Gladiolusknollen	Im Ruhezustand	Trockensubstanzgeh. b. Treiben auf d. Hälfte zurückgegangen.	1.543	0.3756	0.6858
	Nach der Kalkkultur		3.134	0.7135	1.393
Crocus-Rhizome	Im Ruhezustand		0.4235	0.1954	0.1882
	Nach der Kalkkultur		0.8543	0.3551	0.3797
Arumknollen	Im Hochsommer gegraben		0.649	0.3429	0.2884

Anmerkung: Bei Hyazinthus konnte die Oxalsäure nur einmal gefällt werden, da der zum zweitenmal gefällte Niederschlag sich schlecht absetzte und beim Auswaschen durchs Filter ging. Die für Hyazinthus angegebenen Oxalsäurewerte sind daher mit Sicherheit etwas zu hoch. Das letzere gilt in erhöhtem Grade auch für Gla-

diolus; hier enthielt das zur Wägung gebrachte Kalziumoxyd fremde Beimengungen; es war schmutzig gefärbt und hinterliess beim Übergiessen mit verdünnter Salzsäure einen unlöslichen Rückstand. Die eingepflanzten Arum-Knollen konnten leider nicht zum Treiben gebracht werden, sondern verfaulten bis auf wenige Ausnahmen.

Die jeweiligen Differenzen zwischen dem Oxalsäure- und Kalkgehalt vor und nach dem Austreiben sind, was ihre Grösse anbelangt, nicht sehr vielsagend. (Nur bei Iris squalens wurde einmal ein Unterschied von 1,426% im Oxalsäuregehalt festgestellt). Dagegen ist eine gewisse Regelmässigkeit von Interesse. Ein Blick auf die Tabelle zeigt sofort, dass der Oxalsäuregehalt nach dem Austreiben stets höher ist als der des ruhenden Rhizoms, und umgekehrt ist in der Spalte der Kalziumresultate eine Tendenz zum Abnehmen unverkennbar. In drei Fällen, bei Iris squalens und Hyazinthus wurde zwar in den kultivierten Rhizomen mehr Kalzium gefunden, dagegen sind, wie aus der Tabelle ersichtlich, die beiden Differenzen bei Hyazinthus so gering, dass der Kalkgehalt hier als konstant geblieben bezeichnet werden kann. Die Neubildung von Oxalsäure einerseits und der Verbrauch von Kalzium andererseits bewirkt eine Umkehrung des Verhältnisses zwischen Oxalsäure und Kalzium. Während vor dem Treiben ausser der dem gefundenen Oxalsäuregehalt äquivalenten Menge Kalzium noch wenig anders gebundenes Kalzium gefunden wurde, ist nach dem Treiben ein Überschuss von Oxalsäure zu verzeichnen. Eine Auflösung von oxalsaurem Kalk hat nicht stattgefunden, vielmehr gewinnt man aus den in der Tabelle zusammengestellten Zahlen die Anschauung, dass das beim Treiben verbrauchte Kalzium lediglich aus dem ursprünglich vorhandenen Kalküberschuss entnommen wurde. Das Treiben in kalkfreiem Boden hatte eine nennenswerte Mehrabnahme des Kalkgehaltes nicht zur Folge.

Um das Verhalten des korkumhüllten Kalziumoxalates auch unter vollkommen natürlichen Lebensbedingungen zu betrachten, analysierte ich die Rhizome von im Garten gewachsenen Iris-Pflanzen (Iris squalens) im März bei Beginn der neuen Vegetationsperiode und später im Mai als Blätter und Blütenstengel vorhanden waren. Ich kam zu folgenden Resultaten:

	Trockensubstanzgehalt in Prozenten	$C_2O_4H_2$ in Prozenten bezogen auf Trockensubstanz	Ca in Prozenten bezogen auf Trockensubstanz	Theoretisch z. Binden d. gef. $C_2O_4H_2$ erforderliches Ca
Anfang März gegrabene Rhizome	28.95	2.815	1.137	1.251
Mitte Mai gegrabene Rhizome	24.35	3.254	1.577	1.4462

Auf Frischgewicht bezogen berechnen sich für die im März gegrabenen Rhizome 0,8150% Oxalsäure und 0,3292% Kalzium, für die im Mai gegrabenen Rhizome 0,7923% Oxalsäure und 0,3840% Kalzium. Eine Auflösung von Kalziumoxalat hat auch hier nicht stattgefunden.

Beim Ausgraben der Rhizome von Iris pseudacorus hatte ich eine grössere Anzahl von Wurzelstöcken bekommen, welche, reich verzweigt, aus Dutzenden von zum Teil unter sich gleichalterigen Jahrestrieben bestanden. Es schien mir für die Beurteilung der Entstehungsweise und der physiologischen Bedeutung des Kalziumoxalates nicht uninteressant, die ältesten und die jüngsten Jahressprosse für sich auf ihren Oxalsäure- und Kalkgehalt zu untersuchen. Das Iris pseudacorus-Rhizom empfahl sich für diese Bestimmung auch noch dadurch, dass bei ihm die einzelnen Jahrestriebe durch tiefe Einschnürungen sehr scharf voneinander geschieden sind. Ich trennte also aus mehreren stark zusammengesetzten Wurzelstöcken als den ältesten den Hauptspross ab und ebenso die äussersten Jahrestriebe, welche im laufenden Jahre Blätter und Blütenstengel getragen hatten; alle in den dazwischen liegenden Jahren gebildeten Sprosse wurden weggeworfen. Es bestand zwischen den isolierten ältesten und jüngsten Rhizompartien ein Altersunterschied von vier bis sechs Jahren. Die jungen Triebe besassen etwa die Grösse eines Taubeneies, eine hell gefärbte Korkschicht und eine hellbraune Schnittfläche, die alten Hauptsprosse waren grösser, hatten einen dunklen Kork und waren innen dunkel rotbraun gefärbt. Von den meisten von ihnen war zu erwarten, dass sie die Vegetationsperiode des nächsten Jahres nicht mehr überdauern würden, einige zeigten bereits faule Stellen, welche sorgfältig ausgeschnitten wurden. Beim Trocknen ergaben die alten und jungen Jahrestriebe gleichen Prozentgehalt an Trocken-

substanz. Für Oxalsäure und Kalzium bestimmte ich folgende Werte.

	$C_2O_4H_2$ in Prozenten bezogen auf Trockensubstanz	Ca in Prozenten bezogen auf Trockensubstanz	Theoretisch z. Binden der gef. $C_2O_4H_2$ erforderliches Ca
Alte Hauptsprosse	2.909	1.523	1.293
Junge Jahrestriebe	2.341	0.8396	1.041

Das Analysenergebnis dürfte zu folgenden Behauptungen berechtigen: 1. Nahezu alles Kalziumoxalat entsteht in der Jugend des Rhizomes. 2. Es findet in der Folgezeit eine geringe Zunahme des Kalziumoxalatgehaltes statt, so dass die ältesten, dem Absterben nahestehenden Jahrestriebe die oxalatreichsten Partien des Rhizomes sind. 3. Die Bildung des oxalsauren Kalkes geht in der Weise vor sich, dass in kurzer Zeit grosse Mengen Oxalsäure produziert werden, und der zur Neutralisation notwendige Kalk nach und nach beschafft wird.

Ebenfalls zum Vergleich des Kalziumoxalatgehaltes verschiedenalteriger Pflanzenteile wurden mir aus dem hiesigen botanischen Garten Rhizome von Montbretia crocosmiaeflora zur Verfügung gestellt. Dieselben bestanden aus drei bis vier übereinander orientierten, um je ein Jahr im Alter differierenden Knollen, von denen die oberste die jüngste, die unterste die älteste war. Ausserdem waren meist noch an langen Ausläufern junge Knollen gebildet worden, welche mit der obersten der übereinander orientierten Knollen gleichen Alters waren. Es wurden von den einzelnen Rhizomsystemen jeweils die älteste noch nicht in Fäulnis übergegangene Knolle und die einer Jahresproduktion angehörigen jüngsten Knollen entnommen. Beide Teile wurden für sich analysiert. Die Rhizome waren während der Winterruhe ausgegraben worden, die einzelnen Knollen wurden zur chemischen Untersuchung von den äusseren Schalen befreit. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Trockensubstanzgehalt in Prozenten	$C_2O_2H_4$ in Prozenten bezogen auf Trockensubstanz	Ca in Prozenten bezogen auf Trockensubstanz	Theoretisch z. Binden d. gef. $C_2O_4H_2$ erforderliches Ca
Alte Knollen	33.26	3.618	1.434	1.608
Junge Knollen	37.16	4.258	1.494	1.8925

Auffallend ist zunächst, dass in beiden Fällen der Kalkgehalt nicht ausreicht, die gefundene Oxalsäure zu binden, ferner ist aber der Befund der bei Iris pseudacorus gemachten Beobachtung insofern entgegengesetzt, als hier die jungen Knollen mehr Oxalsäure und Kalzium enthalten, als die alten Mutterknollen. Es berechnen sich auf 100 g Frischgewicht bei den alten Knollen 1,203 g Oxalsäure und 0,4769 g Kalzium, bei den jungen Knollen 1,582 g Oxalsäure und 0,5552 g Kalzium. Es muss aber auch in Anbetracht dessen, dass die jungen Knollen mit ganz wenigen Ausnahmen erst erbsengross waren, darauf Rücksicht genommen werden, dass mit der im Laufe der Zeit stattfindenden Substanzzunahme der Knollen eine Verminderung des Prozentgehaltes an Oxalsäure und Kalzium Hand in Hand geht. Das Analysenergebnis ist daher mit grosser Wahrscheinlichkeit nicht so zu deuten, dass die alten Mutterknollen Kalziumoxalat an die jüngeren Knollen abgeben, sondern so, dass in den neugebildeten Knöllchen das ganze in den bald der Verwesung anheimfallenden Mutterknollen sich vorfindende Kalziumoxalat schon zugegen ist. Die Differenz zwischen dem zur Neutralisation der gefundenen Oxalsäure erforderlichen und dem tatsächlich anwesenden Kalziumgehalt wurde übrigens auch in den jungen Montbretienknollen grösser gefunden, als in den alten.

Bei Oenothera biennis ergab die vergleichende Untersuchung verschiedenalteriger Wurzeln ein dem bei Iris pseudacorus gefundenen analoges Ergebnis. Die für die Wurzeln blühender Exemplare gültigen Zahlen sind bereits in der ersten Tabelle angegeben worden. Am 10. März ausgegrabene 10—20 cm lange Rüben von im zweiten Jahr stehenden Pflanzen, also von solchen, die im vergangenen Sommer nur eine Blattrosette entwickelt hatten, enthielten 2,901% Oxalsäure und 0,9546% Kalzium, während die für 2,901% Oxalsäure äquivalente Kalkmenge 1,2894% betragen hätte. Der Trockensubstanzgehalt der älteren und der jüngeren Wurzeln war der gleiche.

Die hauptsächlichsten Resultate der Arbeit seien zum Schlusse folgendermassen zusammengefasst:

1. Nach den mikroskopischen Untersuchungen, die ich an dem Rhizome von Iris pseudacorus gemacht habe, muss ich die in der Literatur verbreitete Angabe, dass die Kalziumoxalatprismen des offizinellen Iris-Rhizoms in entsprechend langgestreckten Zellen liegen, verwerfen und die interzelluläre Lagerung besagter Kristalle für richtig erklären.

2. Die von einer Korklamelle umgebenen Kalziumoxalatkristalle aller Irideen sind interzellulär abgelagert.

3. Das Rhizom von Iris pseudacorus enthält sowohl korkumhüllte interzelluläre, als nicht korkumhüllte intrazelluläre Kalziumoxalatkristalle.

4. Die Keimlinge von Raphidenpflanzen lassen in den aus der Samenschale herausgetretenen Teilen nach ca. 12 Stunden Oxalatkristalle erkennen. Die Kristalle entstehen in embryonalen Zellen in unmittelbarer Nachbarschaft der Vegetationspunkte. Ältere Zellen werden nicht mehr von Raphiden besiedelt.

5. Die Entstehung der Raphiden an den Plasmabildungsstätten in einem durch seinen Reichtum an gelösten Kohlehydraten charakterisierten Gewebe ist eine gute Stütze für die Anschauung, dass die Eiweissstoffe aus Kohlehydraten unter Abscheidung von Oxalsäure gebildet werden.

6. Die Analyse kalziumoxalatführender Pflanzenteile ergibt nahezu äquivalente Mengen Oxalsäure und Kalzium. In der Regel ist alle vorhandene Oxalsäure an Kalzium gebunden und ein geringer Überschuss an Kalzium zu verzeichnen.

7. Beim Austreiben wird eine Umkehrung des Mengenverhältnisses zwischen Oxalsäure und Kalzium hervorgerufen durch Neubildung von Oxalsäure einerseits und Verbrauch des ursprünglichen Kalküberschusses andererseits.

8. Die Pflanzenteile besitzen in jugendlichem Alter bereits den Hauptanteil ihres endgültigen Oxalsäuregehaltes. Das zum Binden erforderliche Kalzium wird nach und nach herbeigeschafft.

9. In den Rhizomsystemen von Iris pseudacorus sind die ältesten, dem Absterben nahe stehenden Jahrestriebe die oxalatreichsten Partien des Rhizoms. Analoge Verhältnisse wurden bei Oenothera biennis gefunden. Diese Beobachtung kennzeichnet das Kalziumoxalat als ein Exkret der Pflanze.

10. Bei den angestellten Treibversuchen, die sich auf Irideen-Rhizome, Hyazinthen-Zwiebeln und Oenothera-Wurzeln erstreckten, konnte eine Auflösung von Kalziumoxalat nicht konstatiert werden, obwohl das Treiben in völliger Dunkelheit und zum Teil in kalkfreier Kultur erfolgte.

Literatur.

Holzner, G., Über die Kristalle in den Pflanzenzellen. Dissertation. München Flora 1864.

Vogl, A., Beiträge zur Kenntnis der Entstehung kristallinischer Bildungen im Inhalte der Pflanzenzelle. Aus den Verhandlungen der k. k. zoolog.-botan. Gesellschaft in Wien 1865.

Hilgers, G., Über das Auftreten der Kristalle von oxalsaurem Kalk im Parenchym einiger Monokotylen. Dissertation. Jena 1866.

Holzner, G., Über die physiologische Bedeutung des oxalsauren Kalkes. Flora 1867.

Rosanoff, S., Über Kristalldrusen in den Pflanzenzellen. Botanische Zeitung 1867. Nr. 6.

Möller, J., Anatomie der Baumrinden. Berlin 1882.

Dragendorff, G., Die qual. u. quant. Analyse von Pflanzen u. Pflanzenteilen. Göttingen 1882.

Husemann, A., Hilger, A. u. *Husemann, Th.*, Die Pflanzenstoffe. Berlin 1882.

Flückiger, F. A., Pharmakognosie des Pflanzenreiches. Berlin 1883.

Berthelot et *André*, Sur l'acide oxalique dans la végétation. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des scinces. Tome CI 1885.

Stahl, E., Über die biologische Bedeutung der Raphiden. Sitzungsber. für Naturw. u. Medizin. Jena 1886.

Eiselen, Joh., Über den systematischen Wert der Raphiden in dikotylen Familien; aus den Sitzungsber. der Naturf. Ges. zu Halle 1887.

Tschirch, A., Die Kalkoxalatkristalle in den Aleuronkörnern der Samen u. ihre Funktion. Botan. Zeitung 1887.

Schimper, A. F. W., Über Kalkoxalatbildung in den Laubblättern. Botan. Zeitung 1888. Nr. 5.

Traugott Müller, Über den Einfluss des Ringelschnittes auf das Dickenwachstum u. die Stoffverteilung. Dissert. Halle 1888.

Stahl, E., Pflanzen und Schnecken, eine biologische Studie über die Schutzmittel der Pflanzen gegen Schneckenfrass. Aus der Jenenser Zeitschrift für Naturw. u. Medizin XXII. N. F. XV. 1888.

Wahrlich, H., Über Kalkoxalat in den Pflanzen. Dissertation Marburg. 1889.

Tschirch, A., Angewandte Pflanzenanatomie. Wien, Leipzig 1889.

Wehmer, C., Die Oxalatabscheidung im Verlauf der Sprossentwickelung von Symphoricarpus racemosa. Botan. Zeitung 1891. Nr. 10.

Haberlandt, G., Physiologische Pflanzenanatomie. Leipzig 1896.

Wittlin, Jak., Über die Bildung der Kalkoxalattaschen mit bes. Berücksichtigung offizineller Pflanzen. Botan. Zentralblatt 67. Bd. 1896.

Kraus, Greg., Über das Verhalten des Kalziumoxalates beim Wachstum der Organe. Flora 83. Bd. 1897.

Kohl, F. G., Untersuchungen über die Raphidenzellen. Botan. Zentralblatt LXXIX 1899.

Tschirch, A. u. *Oesterle, O.*, Anatomischer Atlas der Pharmakognosie u. Nahrungsmittelkunde. Leipzig 1900.

Tschirch, A., Die Harze und Harzbehälter. Leipzig 1900.

Rosenthaler, L., Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung. Berlin 1904.

Massopust, B., Einige Fälle von Auflösung des Kalkoxalates im Marke. Sitzungsber. des deutschen nat.-med. Vereines für Böhmen „Lotos" 1906. Nr. 7—8.

Mikosch, C., Untersuchungen über die Entstehung des Kirschgummi. Sitzungsber. der kais. Wiener Akadem. Naturw. Klasse CXV. Abt. I. 1906.

Karsten, G. u. *Oltmanns, F.*, Lehrbuch der Pharmakognosie. Jena 1909.

Lebenslauf.

Ich, *Wilhelm Unger*, protestantischer Konfession, bin geboren als Sohn des Apothekers und Chemikers Dr. *H. Unger* und seiner Ehefrau *Elise* geb. *Schumacher* in Würzburg am 12. März 1885. Ich besuchte in Würzburg die Volksschule und das humanistische Gymnasium, welches ich im Jahre 1904 absolvierte. Hierauf widmete ich mich dem Apothekerberufe, legte 1906 die pharmazeutische Vorprüfung und drei Jahre später die pharmazeutische Prüfung an hiesiger Universität ab. Während meiner Universitätsstudien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren *Kraus*, *Manchot*, *Medicus*, *Tafel*, *Wien*. Nach Ablegung der pharmazeutischen Prüfung arbeitete ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. *Kraus* an der vorliegenden Dissertation. Mein hochverehrter Lehrer hat in liebenswürdigster und wohlwollendster Weise meine Arbeit jederzeit gefördert, und ich spreche ihm an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus. Auch Herrn Professor Dr. *Medicus*, in dessen Institut ich die chemischen Analysen ausführte, bin ich für wohlwollendes Entgegenkommen und manchen wertvollen Wink zu Dank verpflichtet. Die mündliche Doktorprüfung fand am 21. Dezember 1911 statt. Ich bin gegenwärtig in der Apotheke meines Vaters tätig.